

SLEDOVÁNÍ ÚČINNOSTI SORPČNÍCH MATERIÁLŮ NA ODSTRANĚNÍ ARSENU I JINÝCH PRVKŮ Z VODY

Ing. Renata Biela, Ph.D., Ing. Tomáš Kučera, Ph.D., Ing. Jan Vosáhlo

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí,
Žižkova 17, 602 00 Brno, biela.r@fce.vutbr.cz, kucera.t@fce.vutbr.cz

Úvod

Arsen je všeobecně rozšířený prvek, který se v prostředí vyskytuje v organické i anorganické formě. Jedná se o toxický polokov ve čtyřech alotropických modifikacích: žlutá, hnědá, černá a šedá. V přírodě se vyskytuje zejména ve formě sulfidů (arsenopyrit FeAsS , realgar As_4S_4 , auripigment As_2S_3) a je častou součástí různých hornin a půd. V horninách se vyskytuje jako příměs v rudách niklu, kobaltu, antimonu, stříbra, zlata a železa a bývá obsažen jako stopová příměs v mnoha ložiscích uhlí. Anorganický arsen se nejčastěji do vody dostává vymýváním a zvětráváním z hornin, z odpadních vod a atmosférickou depozicí. Je velice často běžnou součástí podzemních i povrchových vod. V povrchové vodě má značnou schopnost kumulovat se v říčních sedimentech.

Arsen je značně jedovatý a dlouhodobé požívání vod s malými koncentracemi As způsobuje chronická onemocnění. Jeho toxicita závisí do značné míry na oxidačním stupni. Sloučeniny As^{III} jsou asi pětkrát až dvacetkrát toxičtější než sloučeniny As^{V} . Byly prokázány jeho karcinogenní účinky.

Nejvýznamnějšími antropogenními zdroji arsenu jsou hutní a rudní průmysl, koželužny, aplikace některých insekticidů a herbicidů, spalování fosilních paliv, prostředky na konzervaci dřeva, výluhy z elektrárenských popílků a metalurgický průmysl.

Výskyt arsenu ve vodách

Arsen se vyskytuje v okysličených i neokysličených vodách v oxidačním čísle III a V. Pokud je voda dostatečně okysličená, bývá převážně v pětimocné formě. V podzemní vodě za anaerobních podmínek dochází k redukci na třímocnou formu. Bývá také organicky vázán.

Oxidace As^{III} na As^{V} probíhá chemickou i biochemickou cestou. Pro rychlou a účinnou reakci se používá chlorace, v případě použití chloraminů se však reakce zpomaluje. Oxidace kyslíkem rozpuštěným ve vodě probíhá velmi pomalu, pro zrychlení lze katalyzovat sloučeninami mědi.

Redukce As^{V} na As^{III} lze dokázat poměrně snadno přidáním síranu železnatého nebo přidávkem sulfidů. Tato reakce je velice častá v hypolimniu nádrží a jezer. Opět velmi pomalá je redukce kyslíkem rozpuštěným ve vodě v anoxických podmínkách. Proto dosažení rovnovážného stavu trvá ve stojatých vodách poměrně dlouho, a As^{III} lze prokázat i v oxických podmínkách epilimnia a As^{V} naopak i v anoxických podmínkách hypolimnia. V závislosti na složení vody se doba oxidace nebo redukce pohybuje v desítkách dní.

Obvyklé koncentrace arsenu v podzemních i povrchových vodách jsou v jednotkách až desítkách mikrogramů na litr. Za přirozenou hodnotu koncentrace arsenu v podzemních vodách se považuje $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Minerální vody karlovarských pramenů obsahují průměrně asi $150 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ arsenu. Pramen Glauber III ve Františkových lázních obsahuje asi

800 $\mu\text{g.l}^{-1}$, jedná se o tzv. arsenové minerální vody. V mořské vodě se koncentrace arsenu pohybuje obvykle v rozmezí asi od 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ do 9 $\mu\text{g.l}^{-1}$. V odpadních vodách z velkoprádelen je arsen obsažen v koncentracích dosahujících až 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Mimořádně vysoké koncentrace lze nalézt v důlních vodách v okolí nalezišť arsenových rud (i přes 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Průměrná koncentrace arsenu v pitných vodách ČR se pohybuje okolo 2 $\mu\text{g.l}^{-1}$, přičemž Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 252/2004 Sb. povoluje nejvyšší mezní hodnotu arsenu v pitné vodě 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Zdravotní rizika arsenu

V běžném okolním životním prostředí se všichni setkáváme s určitou nízkou hladinou koncentrace arsenu. Vyšší dávky mohou organismus poškodit. Arsen je značně jedovatý a dlouhodobé používání vod s malými koncentracemi As způsobuje chronické onemocnění. Arsen je dokumentovaný humánní karcinogen, způsobuje rakovinu kůže, plic a zvyšuje pravděpodobnost nádorů jater, ledvin a močového měchýře. V lidském těle se akumuluje pomalu, největší procento je v nehtech, vlasech a kůži. Typické symptomy se projevují po 5 až 10 letech používání vody se zvýšenou koncentrací arsenu.

Hlavními zdroji dietární expozice arsenu jsou mořské produkty a maso (cca 70 % z celkově přijatého arsenu). Jedná se o organicky vázaný arsen, který není pro člověka nijak zvláště nebezpečný, jelikož po požití je rychle a téměř beze změn vyloučen močí. Rozpuštěný arsen v anorganické formě je podstatně nebezpečnější. Denní příjem z pitné vody obecně nedosahuje 10 μg , což odpovídá zhruba 29 % z celkově přijatého arsenu. V anorganické formě se po požití rychle vstřebává, v játrech dochází k detoxikaci s poločasem asi 4 dnů, kde jako první krok nastává metylace a vznikají kyseliny mono- a dimethylarseničnaná, které jsou ještě toxičtější než sám anorganický arsen. Zhruba 1 % arsenu člověk přijímá ze vzduchu. Stupeň absorpce arsenu u člověka při dermálním kontaktu není přesně známý, avšak experimentální studie potvrzují nízkou absorpci arsenu přes kůži při mytí a zevní vazbu arsenu ve vlasech i kůži.

Anorganický arsen je toxičtější v trojmocné formě nežli pětímocné. Z časového hlediska působení je možné zdravotní účinky arsenu při orálním požití rozdělit na akutní a chronické.

Akutní účinky: akutní otrava arsenem končící smrtí nastává při příjmu pitné vody a obsahem arsenu 60 000 ppb As.l^{-1} (1 ppb = 1 mg.m^{-3}). Příjem pitné vody s obsahem 300 – 30 000 ppb As.l^{-1} způsobuje podráždění žaludku, nevolnost, zvracení a střevní potíže. Dochází k poklesu červených a bílých krvinek. Celkové obecné projevy jsou únava, srdeční arytmie, pálení dlaní a chodidel.

Chronické účinky: při dlouhodobém orálním příjmu vzniká chronická otrava, která se projevuje kožními změnami, zejména zhrubnutím kůže na dlaních a chodidlech, bradavicemi a změnami cévního systému.

Problém s obsahem arsenu ve vodě se týká celého světa. Nejvíce kontaminované vody jsou dle vědců v Bangladéši. Vodní díla jsou zde skládkami odpadů, ze kterých se arsen dostává i do spodních vod. Zde pije a používá kontaminovanou vodu cca 25 milionů lidí. Bylo zjištěno, že 20 % úmrtí v této zemi je způsobeno užíváním a pitím této vody. Kontaminace spodních vod arsenem je problém zaznamenaný i v Argentíně, Chile, Číně, Indii, Mexiku, Thajsku či USA. Zdaleka však nedosahuje takových koncentrací a množství jako v Bangladéši.

Odstraňování arsenu z vody

K odstranění těžkých kovů z vody existuje mnoho způsobů. V současnosti se nejvíce využívá sorpce na granulované médium na bázi oxidů a hydroxidů železa. Jedná se o selektivní, nenáročnou, ekonomicky přijatelnou a velmi účinnou metodu, která je schopna snížit koncentraci arsenu ve vodě pod limit $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Principem funkce je nevratná chemisorpce odstraňovaného arsenu.

Mezi nejrozšířenější adsorbenty patří:

- GEH
- Kemira CFH
- Bayoxide E33

GEH (Granulated Eisen Hydroxide) byl vyvinut na Berlínské univerzitě na katedře Kontroly kvality vody za účelem odstraňování arsenu a antimonu z vody. Vyrábí ho německá firma GEH-Wasserchemie GmbH. Technologie úpravy je tvořena z adsorpce kontaminantu na granulovaný hydroxid železitý (GEH sorbent) uložený v reaktoru, kterým protéká upravovaná voda. Do České republiky je dovážen společností Inform-Consult Aqua s.r.o., Příbram.

CFH adsorbent byl vyvinut společností Kemira ve Finsku. Jedná se o granulované médium na bázi oxidu hydroxidu železa. Výhodou tohoto materiálu je snadná manipulace a téměř žádné požadavky na skladování materiálu. Praní tohoto materiálu je možné vodou i vzduchem. Do ČR je dovážen společností Kemwater ProChemie s.r.o., Bakov nad Jizerou. Na trhu se objevují 2 typy tohoto materiálu s označením CFH 12 a CFH 0818. Rozdíl v těchto materiálech je v zrnitosti – viz tabulka 1.

Tabulka 1. Zrnitost filtračních materiálů Kemira CFH

Kemira CFH 12		Kemira CFH 0818	
Rozptyl [mm]	Zastoupení [%]	Rozptyl [mm]	Zastoupení [%]
2 – 0,85	92,7	2 – 0,5	97,6
< 0,85	5,9	< 0,5	2,4
> 2	1,4	> 2	0

Bayoxide je granulované médium na bázi oxidu železa. Byl vyvinut společností Severn Trent ve spolupráci se společností Bayer AG. Systém pro odstranění arsenu byl nazván SORB 33. Výhodou tohoto systému je odstraňování As^{III} a As^{V} spolu s odstraněním železa a manganu. Udávaná schopnost úpravy vody je při obsahu arsenu 11 až 5000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a obsahu železa 50 až 10 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Experimentální odstranění arsenu

Cílem experimentu bylo porovnat účinnost odstraňování arsenu na dvou adsorpčních materiálech, kterými byly zvoleny GEH a Kemira CFH 0818. Vlastnosti těchto filtračních materiálů jsou uvedeny v tabulce 2.

Pro účel experimentu byly sestaveny dvě kolony o vnitřním průměru 4,4 cm. Adsorpční náplň byla vsypána na drenážní vrstvu ze skleněných kuliček, aby nedošlo k ucpání regulačních ventilů vlivem sypkého filtračního materiálu. Výška filtrační náplně u materiálu GEH byla 0,55 m, u materiálu CFH 0818 pak 0,58 m. Pro filtraci byly zohledněny podmínky výrobců adsorpčních materiálů – tabulka 3. Jelikož se jednalo o

nové filtrační materiály, bylo třeba je podle požadavků výrobců nejprve nechat smáčet minimálně 45 hodin před použitím ve vodě, aby došlo k uvolnění zbytků z výroby.

Dále byly filtry vyprány pitnou vodou z městského vodovodu Brno, a to směrem zdola nahoru. Pro správné nastavení praní i vlastní filtrace byl použit průtokoměr se škrtkící tryskou pro jemnou regulaci průtoku.

Tabulka 2. Vlastnosti adsorpčních materiálů

Parametr	Jednotka	GEH	CFH 0818
Chemické složení	-	Fe (OH) ₃ + β Fe-O-OH	Fe-O-OH
Velikost částic	mm	0,2 - 2	1 - 2
Objemová hmotnost	g.cm ⁻³	1,25	1,12
Specifický povrch	m ² .g ⁻¹	250 - 300	120
Pracovní oblast pH	-	5,5 - 9	6,5 - 7,5
Pórovitost zrn	%	72 - 77	72 - 80
Barva	-	tmavě hnědá až černá	hnědá až hnědočervená
Popis materiálu	-	vlhký zrnitý	suchý zrnitý

Tabulka 3. Podmínky filtrace

Parametr	GEH		CFH 0818	
	Měření	Výrobce	Měření	Výrobce
Max. filtrační rychlost [m.h ⁻¹]	9,9	19,8	10,6	20
Max. rychlost praní [m.h ⁻¹]	19,7	26	19,7	48,6
Rozmezí pH	7,01	5,5 – 9,0	7,01	6,5 – 7,5

Voda se zvýšenou koncentrací arsenu byla odebrána z podzemního zdroje, vrtu v Jankovicích, v blízkosti města Přelouč v Pardubickém kraji. Rozbor surové vody je uveden v tabulce 4.

Tabulka 4. Rozbor surové vody

Surová voda						
t [min]	pH	T [°C]	Zákal [ZF]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	As [μg.l ⁻¹]
0	7,01	12,7	12,4	4,47	0,454	26

Při filtraci se měnily průtoky podle požadované doby zdržení, která byla 2,5 min, 7 min a 15 min a byla sledována nejen účinnost odstranění arsenu z vody, ale také účinnost adsorpčních materiálů na odstranění prvků, které jsou nedílnou součástí podzemních zdrojů, a to železa a manganu.

Výsledky rozboru po filtraci přes adsorbenty GEH a CFH 0818 jsou patrné z tabulek 5 a 6. Pro měření pH byl použit digitální pH metr, který dokáže měřit také teplotu kapaliny. Zákal byl měřen na přenosném turbidimetru. Ke zjištění koncentrací železa, manganu a arsenu byl použit spektrofotometr.

Z tabulek je patrné, že oba materiály jsou vynikající na odstranění arsenu a dosahují stejných sorpčních výkonů. Už při nejmenší době zdržení (2,5 min) byla koncentrace arsenu v upravené vodě hluboko pod limitem nejvyšší možné hodnoty dle Vyhlášky 252/2004 Sb. Delší doby zdržení už neměly výraznější vliv na odstranění arsenu. Při době zdržení 15 minut byla naměřena koncentrace menší jedna, přesnou hodnotu však nelze na přístroji změřit. Vzhledem k rychlosti odstranění arsenu se jedná o kontaktní filtraci.

Tabulka 5. Rozbor po filtraci přes adsorbent GEH

GEH						
t [min]	pH	T [°C]	Zákal [ZF]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	As [µg.l ⁻¹]
2,5	7,08	13,7	2,79	0,16	0,063	1
7	7,05	13,6	1,96	0,16	0,052	1
15	7,3	13,6	2,06	0,16	0,027	< 1

Tabulka 6. Rozbor po filtraci přes adsorbent CFH 0818

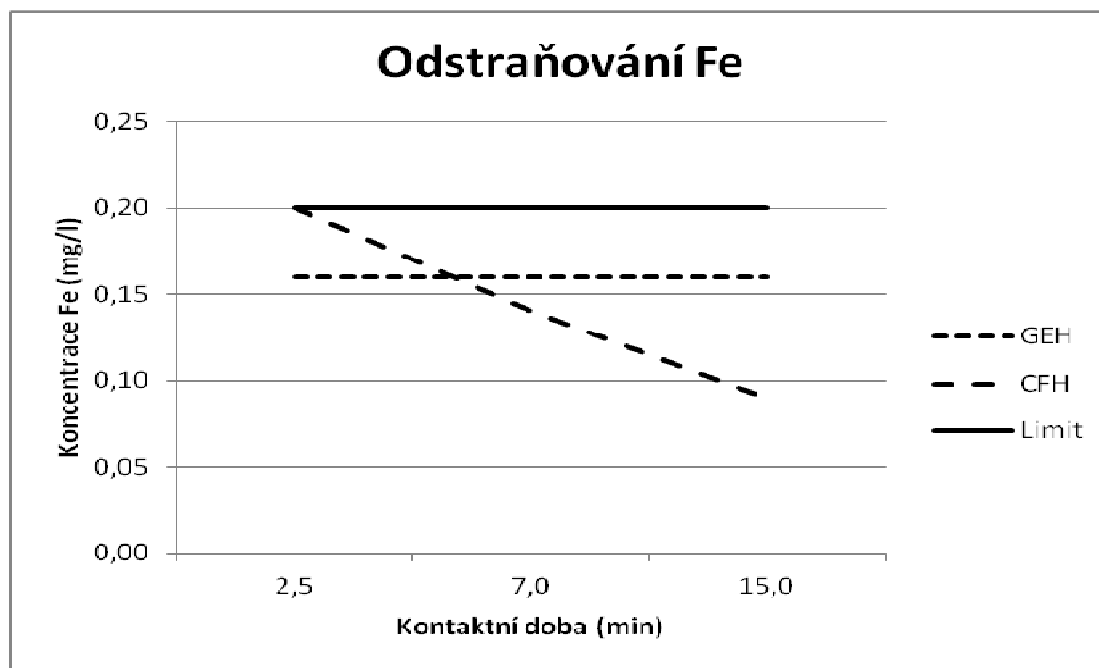
CFH 0818						
t [min]	pH	T [°C]	Zákal [ZF]	Fe [mg.l ⁻¹]	Mn [mg.l ⁻¹]	As [µg.l ⁻¹]
2,5	7,86	13,7	2,86	0,2	0,018	1
7	7,94	13,7	2,48	0,14	0,022	1
15	8,06	13,6	1,94	0,09	0,018	< 1

Experimentem se rovněž zjistilo, že použité materiály odstraňují z podzemní vody železo i mangan. Materiál GEH odstraňuje železo hned při kontaktu na hodnotu 0,16 mg.l⁻¹ a po delší kontaktní době zdržení se koncentrace odstraněného železa nemění. Pro odstranění manganu pod limitní hodnotu pitné vody je třeba filtrace s kontaktní dobou delší než sedm minut. Z grafu na obr. 2 je patrná závislost odstranění manganu na době zdržení.

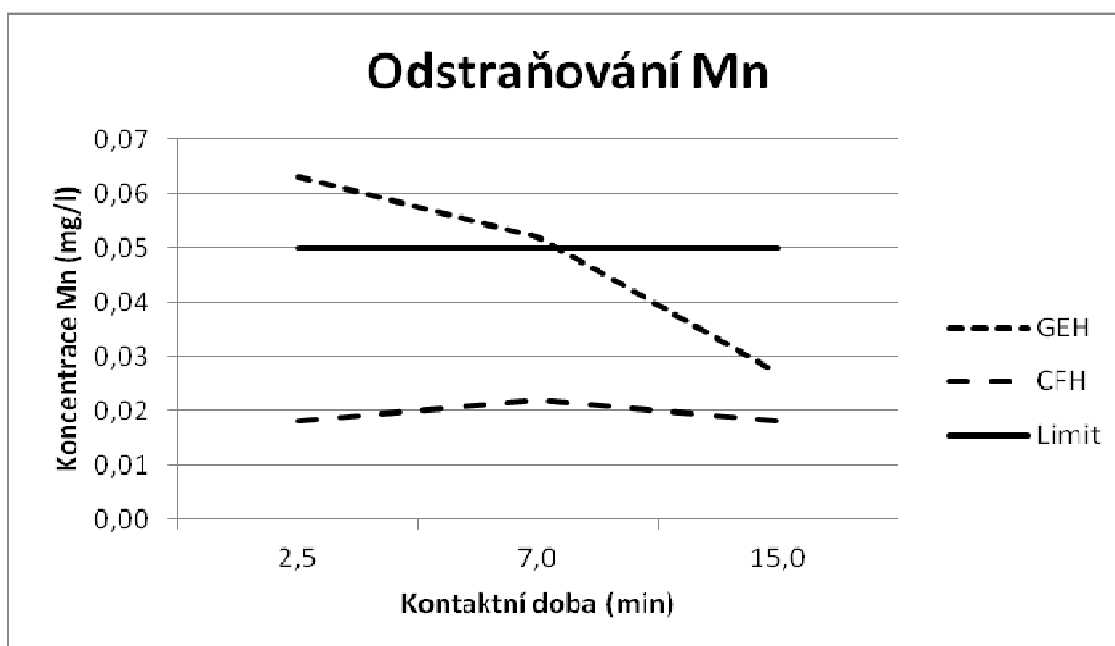
Materiál CFH 0818 odstraňuje železo v závislosti na čase (obr. 1). Hodnoty koncentrace železa klesají se zvyšující se dobou filtrace. K odstranění manganu dochází kontaktně bez závislosti na době zdržení na hodnotu koncentrace cca 0,02 mg.l⁻¹.

Závěr

Laboratorní zkoušky odstranění arsenu z vody byly provedeny na Ústavu vodního hospodářství obcí v rámci specifického výzkumu „Progresivní metody úpravy vody a jejich účinnost“. Výsledky ukázaly, že pomocí nových sorpčních materiálů GEH a CFH 0818 je možné snížit obsah arsenu z nadlimitní hodnoty již po pouhých 2,5 minutách na desetinu limitní hodnoty, kterou udává Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 252/2004 Sb.. Dále bylo prokázáno, že sorpční materiály mají vliv i na odstraňování železa a manganu z vody. Materiál GEH odstraňuje železo hned při kontaktu na hodnotu 0,16 mg.l⁻¹ a po delší kontaktní době zdržení se koncentrace odstraněného železa nemění, naopak adsorbent CFH 0818 odstraňuje železo v závislosti na čase. Obrácený účinek mají zkoumané materiály při odstraňování manganu. Zatímco GEH odstraňuje mangan v závislosti na době zdržení, u adsorbentu CFH 0818 dochází k odstranění manganu kontaktně.



Obr. 1. Porovnání účinnosti odstraňování Fe použitými sorpčními materiály



Obr. 2. Porovnání účinnosti odstraňování Mn použitými sorpčními materiály

Literatura

1. PITTER P.: Hydrochemie (4. vydání). VŠCHT Praha, Praha, 2009. 568 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
2. POMYKAČOVÁ I., et al.: Problematika arsenu v pitné vodě v České republice. In: Sborník konference PITNÁ VODA 2010. W&ET Team, České Budějovice, 2010. s. 145-150. ISBN 978-80-254-6854-8.
3. VOSÁHLO J.: Hodnocení kvality vody v úpravně vody Mokošín. Brno, 2012. 108 s., 31 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Renata Biela, Ph.D.